

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-211547

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

G03C 1/76  
C08J 7/00  
C08J 7/04  
G03C 1/498

(21)Application number : 07-281599

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO  
<3M>

(22)Date of filing : 30.10.1995

(72)Inventor : STEVEN MICHAEL SHOER  
SUDARUJAN KUMAR BATEJA

(30)Priority

Priority number : 94 336853 Priority date : 08.11.1994 Priority country : US

## (54) DIMENSIONALLY STABLE PHOTOTHERMAL PHOTOGRAPHIC MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photothermal photographic element having dimensional stability.

SOLUTION: This photographic medium is a thermal developing image forming element developed at a temperature of 100° C-150° C, which consists of a thermal developing image forming composition applied onto a polymer support body. The polymer support body is thermally processed with a low tension at a temperature higher than the glass transition temperature of the polymer, lower than the melting point of the polymer, and not lower than the developing temperature +30° C, whereby the polymer support body is dimensionally stabilized at the developing temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-211547

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/76	3 5 1			
C 0 8 J 7/00	3 0 1			
	7/04	C E Z Z		
G 0 3 C 1/498				

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-281599	(71)出願人	590000422 ミネソタ マイニング アンド マニユフ ァクチャリング カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター (番地なし)
(22)出願日	平成7年(1995)10月30日	(72)発明者	スティーブン・マイケル・ショアー アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ ント・ポール, スリーエム・センター (番 地の表示なし)
(31)優先権主張番号	3 3 6 8 5 3	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)
(32)優先日	1994年11月8日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 寸法安定性光熱写真媒体

(57)【要約】

【課題】 本発明により、寸法安定性を有する光熱写真  
エレメントを提供する。

【解決手段】 本発明は、100℃～150℃の温度で現像す  
る熱現像性画像形成エレメントであって、ポリマー支持  
体上に塗布した熱現像性画像形成組成物からなり、該ポ  
リマー支持体を低い張力およびポリマーのガラス転移温  
度より高く、ポリマーの融点より低く、かつ現像温度プ  
ラス30℃より低くない温度で熱処理することによって、  
該ポリマー支持体を現像温度において寸法安定性にし  
た、熱現像性画像形成エレメントに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 100℃～150℃の温度で現像する熱現像性画像形成エレメントであって、ポリマー支持体上に塗布した熱現像性画像形成組成物からなり、該ポリマー支持体を低い張力およびポリマーのガラス転移温度より高く、ポリマーの融点より低く、かつ現像温度プラス30℃より低くない温度で熱処理することによって、該ポリマー支持体を、現像温度において寸法安定性にした、熱現像性画像形成エレメント。

【請求項2】 支持体を、支持体が熱処理温度に達するために必要な時間プラス5秒よりも長い時間熱処理する、請求項1記載のエレメント。

【請求項3】 熱処理時のポリマー支持体上の張力が、 $1.4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ より低い、請求項1記載のエレメント。

【請求項4】 熱現像性画像形成組成物が、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀源、銀用還元剤、およびバインダーからなる光熱写真組成物である、請求項1記載のエレメント。

【請求項5】 エレメントが、熱現像時に、0.03%より少ない歪みを受ける、請求項1から4のいずれかに記載の熱現像性画像形成エレメント。

【請求項6】 半晶質ポリマーフィルムを165℃以上の温度で、フィルム自体が165℃に達するために必要な時間より長い時間加熱し、次いで、ポリマーフィルム上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀源、銀用還元剤およびバインダーからなる光熱写真エマルジョンを塗布する工程からなる、光熱写真エレメントの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、寸法安定性光熱写真媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光熱写真およびサーモグラフィック画像形成媒体は、長年に渡り、広く知られている。サーモグラフィック媒体においては、サーモグラフィックエレメントを熱に画像形成露光することによって画像が創られる。光熱写真媒体においては、化学線に露光することによって潜像が形成される。続けて光熱写真エレメントを加熱することにより、潜像を現像する。

【0003】これらの熱現像性、光熱写真エレメントは、1以上の感光性、画像形成性光熱写真層を有する支持体からなる。ハロゲン化銀光熱写真層は、通常、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀源、銀イオン還元剤、およびバインダーからなる。感光性ハロゲン化銀を光に露光することによって、銀原子 ( $\text{Ag}^\circ$ ) の小さなクラスターが作られる。これらのクラスターの画像様分布は、当該技術分野において、潜像として知られている。この潜像は、一般に通常的手段では可視化せず、可視画像を作るためには、更に感光性エマルジョンを処理

しなければならない。可視画像は、銀原子のクラスター、即ち潜像を有するハロゲン化銀グレインと触媒的に近接する銀イオンの還元によって作られる。光熱写真エレメントを加熱することによって、この還元が起こり、黑白画像が作られる。

【0004】カラー画像は、ロイコ染料をエマルジョン中に加えることによって形成され得る。ロイコ染料は、有色染料の還元型である。画像形成によって、ロイコ染料は酸化され、かつ有色染料および還元銀像が、露光領域に同時に形成される。この方法においては、染料強化銀像が作られ得る。このことは、例えば米国特許第3,351,286号、同4,187,108号、同4,426,441号、同4,374,921号、および同4,460,681号に示されている。

【0005】不都合なことに、高温熱処理は、光熱写真エレメントの寸法を変化させる。これらの寸法の変化は、正確な線、点、および画像が望まれる多くのグラフィックアートの用途において、光熱写真媒体を使用することを妨げていた。例えば、現像した黑白光熱写真エレメントを、カラー分離印刷版の直接調製、またはカラー分離コンタクトネガまたはポジの調製におけるマスクとして用いてもよい。光熱写真エレメントのいかなる寸法変化も、不正確なカラー表示を生じさせ得る。

【0006】様々な技術が、熱現像した画像エレメントにおいて寸法変化を避けるために使用されてきた。例えば、ポリマーフィルムを、低い張力で、90秒まで、画像形成エレメントを次に処理する温度から±25℃以内の温度において熱弛緩させることにより、次の熱処理時に、長さで0.5%より少なく、横幅で0.3%より少なくまで歪みが減ることが開示されている。(寸法安定性ポリマーフィルムの調製方法(Method for Preparing Dimensionally Stable Polymeric Film)、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)19809、1980年10月)

【0007】しかしながら、米国特許第4,308,342号は、長さまたは幅における±0.03%より大きい寸法の変化は、その非銀熱現像した画像エレメントの正確なカラー表示を妨げることを示している。また、米国特許第4,308,342号は、ポリマー支持体に熱弛緩技術を用いる試みは、所望の寸法安定性を達成することに成功しなかったことを示している。そこで、米国特許第4,308,342号は、低い歪み率を有する非銀画像形成エレメントを提供した。低い歪み率は、低い熱歪み率を有する支持体の上に感光性材料を塗布し、続いて活性放射線に露光する前に、完全に塗布および乾燥した画像形成エレメントを予備加熱することによってのみ達成し得ることが教示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光熱写真エレメントにおける支持体として用い得るポリマーフィルムであって、光熱写真エレメントを110℃～150℃の温度で処理した場合に、0.03%より少ない熱歪み（これは縮

みおよび膨張を含む)を有するポリマーフィルムの処理方法を見いだした。本方法は、露光および現像前の予備加熱を避け、それによって予備加熱段階によって起こり得るエレメントの不安定化を防ぐ。

【0009】このように、本発明の1つの態様によれば、本発明は、100~150℃の温度で現像され、ポリマー支持体の上に塗布された熱現像性画像形成組成物からなる熱現像性画像形成エレメントである。ポリマー支持体を現像温度+35℃より低くない温度において熱処理することにより、ポリマー支持体は、現像温度において寸法安定性を示した。

【0010】その他の態様によれば、本発明は寸法安定性支持体およびハロゲン化銀光熱写真層からなる光熱写真エレメントであって、100~150℃の範囲の温度でエレメントを現像した場合に、0.03%より少ない熱歪みを有するエレメントである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、画像形成したエレメントを100~150℃の温度で現像したときに、機械方向および横方向の両方において、0.03%より少ない歪み、好ましくは0.025%より少ない歪み、およびより好ましくは0.02%より少ない歪みを受ける熱現像性画像形成エレメントであって、ポリマー支持体の上に塗布した熱現像性画像形成組成物からなる熱現像性画像形成エレメントを提供する。機械方向とは、製造時に支持層フィルムを引っ張る方向である。横方向とは、支持層の平面において機械方向に垂直な方向である。そのようなバランスのとれた低い歪み度は、再生される画像中に歪みを加えない画像形成光熱写真エレメントを得るために重要である。

【0012】ポリマー支持体または支持層は、0.07~0.2mmの厚み、好ましくは0.1~0.15mmの厚みである。種々のポリマー材料を支持層として用いてもよいが、半晶質のポリマーは、特に望ましい。これは、これらのポリマー材料が、熱焼成によって安定化し易いためである。半晶質ポリマーの例には、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド類、シンジオタクチックポリスチレン、およびポリフェニレンスルフィドが挙げられる。

【0013】そのような半晶質ポリマーが望ましいことは、これらのポリマー支持層の寸法安定性が特殊な焼成処理を通して制御され得ることが見いだされたことによってわかった。この焼成処理は、ポリマー支持層をそれらのガラス転移温度よりも高く、そしてそれらの融点よりも低い温度に加熱することからなる。この焼成が、低い張力で起こるならば、支持体層を後で焼成温度よりも低い温度にさらした場合に、少しの熱的歪みしか生じないであろう。低い張力とは、約200psi ( $1.4 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>)より低く、好ましくは約150psi ( $1.04 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>)より低く、より好ましくは約100ポンド/平方インチ ( $6.9 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup>)より低い張力を意味する。高張力焼成は、高い歪みを生じさせる。種々の焼成方法を用いてよく、通気オープン焼成、熱缶焼成、フィルムの焼成ロール、またはそれらの方法の組み合わせが挙げられる。

【0014】焼成に必要な時間は、使用する焼成方法、フィルムのポリマー材料、フィルムの厚み等による。焼成の方法に関しては、熱缶焼成によって起こるような伝導による熱転写が、通気オープン焼成において起こるような対流によるものよりも、より有効である。従って、通気オープン焼成用の焼成時間は、熱缶焼成用に必要な時間よりもより長くなるであろう。例えば、7ミル(0.177mm)のPETフィルムを強制通気オープン中で、180℃において焼成するためには、60秒程度の短い焼成時間が、フィルムに寸法安定性を与えるために十分であることがわかった。しかしながら、一般にはここに挙げたどんな焼成方法においても、焼成時間は、フィルムを焼成温度に上げるために必要な時間(以後、「 $t_h$ 」と略す)よりも長いほうがよく、好ましくは $t_h+5$ 秒、より好ましくは $t_h+10$ 秒、および最も好ましくは $t_h+15$ 秒である。

【0015】適切な程度の熱歪みを達成するために、ポリマー支持層を、画像形成エレメントの現像温度よりも30℃以上高く、好ましくは35℃以上高く、より好ましくは40℃以上高い温度で焼成したほうがよい。この焼成は、追加の層を支持層上に塗布する前に行う。好ましい熱現像性画像形成エレメントは、ハロゲン化銀光熱写真画像形成エレメントであって、100~150℃、好ましくは110~135℃で現像されるものである。従って、この好ましい態様によれば、支持層フィルムを、130℃以上、好ましくは165℃以上、およびより好ましくは180℃以上で焼成したほうがよい。

【0016】好ましいハロゲン化銀光熱写真画像形成エレメントは、焼成した支持層の上に塗布した光熱写真ハロゲン化銀画像形成組成物からなる。ハロゲン化銀画像形成組成物は、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀源材料、還元剤およびバインダーからなる。

【0017】感光性ハロゲン化銀

感光性ハロゲン化銀は、どんな感光性ハロゲン化銀であってもよく、例えば臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭化ヨウ化銀、塩化臭化ヨウ化銀、塩化臭化銀等である。感光性ハロゲン化銀を、エマルジョン層中に、還元性銀源として機能する有機銀塩化合物と感光性ハロゲン化銀とが触媒的に近接する限りにおいて、どんな方法によって加えてもよい。

【0018】本発明において用いられる感光性ハロゲン化銀を、非感光性還元性銀塩1モルあたり、0.005モル~0.5モル、および好ましくは0.01モル~0.15モルの範囲で使用し得る。

【0019】本発明において用いられるハロゲン化銀は、変性しないで使用してもよい。しかしながら、従来の湿式ハロゲン化銀または最新式の熱現像性写真材料を増感するために用いる方法と類似した方法によって、化学的およびスペクトル増感してもよい。例えば、硫黄、セレンまたはテルル等を含有する化合物等、または金、プラチナ、パラジウム、ルテニウム、ロジウムまたはイリジウム等を含有する化合物、ハロゲン化スズ等の還元剤、またはそれらの組み合わせ等の化学増感剤を用いて化学増感してもよい。これらの方法の詳細については、ジェームス(T.H.James)の「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)」、第4版、第5章、第149～169頁に記載されている。適当な化学増感方法は、シェパード(Shepard)の米国特許第1,623,499号、ウォーラー(Waller)の米国特許第2,399,083号、マックベイ(McVeigh)の米国特許第3,297,447号、およびダン(Dunn)の米国特許第3,297,446号に記載されている。

【0020】感光性ハロゲン化銀を、ハロゲン化銀をスペクトル増感する種々の公知の染料を用いてスペクトル増感してもよい。使用し得る増感染料の非限定的な例には、シアニン染料、メロシアニン染料、複合シアニン染料、複合メロシアニン染料、全極性シアニン染料、ヘミシアニン染料、スチリル染料、およびヘミオキサノール染料が挙げられる。これらの染料の内、シアニン染料、メロシアニン染料、および複合メロシアニン染料が特に有用である。

【0021】加える増感染料の適当な量は、一般にハロゲン化銀1モルあたり、約 $10^{-10}$ ～ $10^{-1}$ モル、および好ましくは約 $10^{-8}$ ～ $10^{-3}$ モルである。

#### 【0022】非感光性還元性銀源材料

非感光性還元性銀源は、還元性銀イオンの源を含むどんな材料であってもよい。有機酸の銀塩、特に長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。鎖は、典型的には10～30、好ましくは15～28の炭素原子を含む。有機または無機銀塩の錯体であって、リガンドが4.0～10.0の銀イオン総安定度定数を有するものも、本発明において有用である。

【0023】本発明において用い得る有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、80℃以上に加熱した場合に、露光した光触媒(例えばハロゲン化銀)および還元剤の存在下で銀像を形成する銀塩である。

【0024】適当な有機銀塩には、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩が挙げられる。その好ましい例には、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩が挙げられる。脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例には、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、フロ酸銀、リノレン酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、それらの

混合物が挙げられる。ハロゲン原子またはヒドロキシル基で置換された銀塩も有効に用い得る。芳香族カルボン酸およびその他のカルボキシル基含有化合物の銀塩の好ましい例には、安息香酸銀、銀置換安息香酸(例えば3,5-ジヒドロキシ安息香酸銀、o-メチル安息香酸銀、m-メチル安息香酸銀、p-メチル安息香酸銀、2,4-ジクロロ安息香酸銀、アセトアミド安息香酸銀、p-フェニル安息香酸銀等)、没食子酸銀、タンニン酸銀、フタル酸銀、テレフタル酸銀、サリチル酸銀、フェニル酢酸銀、ピロメリト酸銀、米国特許第3,785,830号に記載のような3-カルボキシメチル-4-メチル-4-トリアゾリン-2-チオンの銀塩またはそれに類似のもの、および米国特許第3,330,663号に記載のようなチオエーテル基を含む脂肪酸カルボン酸の銀塩が挙げられる。

【0025】メルカプトまたはチオン基を含む銀塩およびそれらの誘導体を用いてもよい。これらの化合物の好ましい例には、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(2-エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、チオグリコール酸の銀塩(例えば特願昭48-28221号に記載のようなS-アルキル-チオグリコール酸(アルキル基は、12～22の炭素原子を有する)の銀塩)、ジチオ酢酸の銀塩等のジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシ-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載のような銀塩であって、例えば1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩(3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩等)、チオン化合物の銀塩(例えば米国特許第3,201,678号に記載のような3-(2-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩)が挙げられる。

【0026】更に、イミノ基を含む化合物の銀塩を用いてもよい。これらの化合物の好ましい例には、ベンゾチアゾールの銀塩およびそれらの誘導体であって、日本国特許公開第30270/69号、および同18146/70号に記載のようなもの、例えばメチル-ベンゾトリアゾールの銀塩等のベンゾチアゾールの銀塩、5-クロロ-ベンゾトリアゾール等のハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾール、1H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩等が挙げられる。

【0027】ベヘン酸銀とベヘン酸との等モルブレンドであって、市販のベヘン酸のナトリウム塩の水溶液より沈澱させることによって調製され、約14.5%の銀が検出される銀ハーフソープを用いることも便利であり、好ましい例を示すことが見いだされた。透明フィルム裏地上の作られた透明シート材料は、透明なコーティングを必要とし、このためには約4または5%より多くない遊離

ベヘン酸を含み、約25.2%の銀が検出されるベヘン酸銀フルソープを用いてもよい。

【0028】銀ソープ分散体の作製方法は、当該技術分野において公知であって、リサーチ・ディスクロージャー1983年4月(22812)、リサーチ・ディスクロージャー1983年10月(23419)および米国特許第3,985,565号に記載されている。

【0029】ハロゲン化銀をどんな手段によって予備形成してもよく、例えば米国特許第3,839,049号の記載に従って行ってもよい。これらのハロゲン化銀および有機銀塩の調製方法およびそれらのブレンド方法は、リサーチ・ディスクロージャー第170-29号、特願昭50-32928号および同昭51-42529号、米国特許第3,700,458号、および特願昭49-13224号および同昭50-17216号に記載されている。

【0030】本発明の材料において、予備形成したハロゲン化銀エマルジョンを洗浄しなくても、可溶塩を除去するために洗浄してもよい。後者の場合には、可溶塩が、冷却および浸出によって除去され得、またはエマルジョンが凝集洗浄され得る。これは、ヘウィットソン(Hewitson)らの米国特許第2,618,556号、ヤットジー(Yutzzy)らの米国特許第2,614,928号、ヤッケル(Yackel)の米国特許第2,565,418号、ハート(Hart)らの米国特許第3,241,969号、およびウォーラー(Waller)らの米国特許第2,489,341号に記載の手段による。ハロゲン化銀グレインは、どんな晶癖を有していてもよく、限定ではないが、立方体、四面体、斜方晶系、板状、積層状、小板状等が挙げられる。ハロゲン化銀グレインは、全体にわたってハロゲンの均一比を有していてもよく、また、例えば臭化銀とヨウ化銀との比が連続的に変化する傾斜ハロゲン含量を有していてもよく、またはそれらは1つのハロゲン比の不連続コアおよびもう一つのハロゲン比の不連続シェルを有するコア-シェル型であってもよい。

【0031】ハロゲン含有化合物を有機銀塩に加えて、有機銀塩の銀をハロゲン化銀に部分的に変換することからなる現場での方法を用いることも効果がある。

【0032】ハロゲン化銀および非感光性還元性銀源材料であって、現像の出発点を形成するものは、反応性会合状態にあったほうがよい。「反応性会合」とは、それらが、同じ層、隣接した層、または1 $\mu$ mより薄い厚みを有する中間層によって互いに分離された層内にあったほうがよいことを意味する。ハロゲン化銀と非感光性還元性銀源材料は、同じ層内に存在することが好ましい。

【0033】本発明に従い、予備形成ハロゲン化銀を含む光熱写真エマルジョンを、上記のように化学増感剤によって、またはスペクトル増感剤によって増感してもよい。

【0034】還元性銀源材料は、一般にエマルジョン層の15~70重量%を構成する。エマルジョン層の30~55重量%程度含まれることが好ましい。

【0035】非感光性還元性銀源用還元剤

有機銀塩用の還元剤は、どんな材料であってもよく、好ましくは銀イオンを金属銀に還元し得る有機材料である。従来の写真現像剤、例えばフェニドン、ヒドロキノ

ン類、およびカテコールは有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。

【0036】多くの還元剤がドライシルバースystemにおいて開示されており、アミドオキシム類(例えばフェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシム)、アジン類(例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジン)、脂肪族カルボン酸アリールヒドラジン類とアスコルビン酸との組み合わせ(例えば2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-b-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組み合わせ)、ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンとの組み合わせ(例えばヒドロキノンとビス(エトキシエチル)ヒドロキシアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニル-ヒドラジンとの組み合わせ)、ヒドロキサム酸(例えばフェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸、およびo-アラニン-ヒドロキサム酸)、アジン類とスルホンアミドフェノール類との組み合わせ(例えばフェニチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール)、シアノフェニル酢酸誘導体(例えばエチル-a-シアノ-2-メチルフェニル酢酸、エチル-a-シアノフェニル酢酸)、ビス-o-ナフトール類(例えば2,2'-ジヒドロキシ-1-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、およびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンが挙げられる)、ビス-o-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体との組み合わせ(例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノン)、5-ピラゾロン類(例えば3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン)、レダクトン類(ジメチルアミノヘキソースレダクトン、無水ジヒドロアミノヘキソースレダクトン、および無水ジヒドロ-ピペリドン-ヘキソースレダクトン)、スルファミドフェノール還元剤(例えば2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、およびp-ベンゼンスルホンアミドフェノール)、2-フェニリデン-1,3-ジオンおよびそれに類似のもの、クロマン類(例えば2,2-ジメチル-7- $\alpha$ -ブチル-6-ヒドロキシクロマン)、1,4-ジヒドロピリジン類(例えば2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルベトキシ-1,4-ジヒドロピリジン)、ビスフェノール類(例えばビス(2-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル-フェニル)プロパン)、4,4-エチリデン-ビス(2- $\alpha$ -ブチル-6-メチル-フェノール)、および2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロパン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、アスコルビン酸誘導体(例

例えば1-アスコルビルパルミテート、アスコルビルステアレート) および不飽和アルデヒド類およびケトン類 (例えばベンジルおよびジアセチル)、3-ピラゾリドン類、およびある種のインダン-1,3-ジオン類が挙げられる。

【0037】還元剤は、画像形成層の1~12重量%であったほうがよい。多層構造物においては、還元剤をエマルジョン層の他の層に加える場合、わずかに高い割合、約2~15重量%がより望ましい傾向がある。

#### 【0038】バインダー

バインダーは、溶液中にエマルジョンのその他の成分を保持するために十分に極性があることが好ましい。バインダーをポリマー材料、例えば天然および合成樹脂の例えばゼラチン、ポリビニルアセタール類、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリスチレン類、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート類、メタクリレートコポリマー、マレイン酸無水エステルコポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー等から選択することが好ましい。コポリマー、例えばターポリマーもポリマーの定義に含まれる。ポリビニルアセタール類、例えばポリビニルブチラールおよびポリビニルホルマル、およびビニルコポリマー、例えばポリ酢酸ビニルおよびポリ塩化ビニルは、特に好ましい。バインダーは、個々に用いても、互いに組み合わせて用いてもよい。バインダーは、親水性であっても、疎水性であってもよいが、疎水性が好ましい。

【0039】バインダーは、一般にエマルジョン層の約20~約80重量%、および好ましくは約30~55重量%の量で用いられる。構成成分の割合および活性が、特殊な現像時間および温度を必要とする場合には、バインダーはそれらの条件に耐え得るものであるほうがよい。一般的に、バインダーは200°F (90°C)、30秒で、分解しない、またはその構造的完全性を失わないことが好ましく、かつ300°F (149°C)、30秒で分解しない、または構造的完全性を失わないことがより好ましい。

【0040】所望により、これらのポリマーを2つ以上組み合わせて用いてもよい。そのようなポリマーは、そこに分散した構成成分を運ぶために十分な量、即ち、バインダーとしての機能の有効範囲内で用いる。有効範囲は、当業者には適切に決められ得る。

#### 【0041】ドライシルバー配合物

光熱写真エマルジョン層用の配合物は、バインダー、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀源、非感光性還元性銀源用還元剤 (例えば所望によるロイコ染料)、および所望による添加剤を、不活性有機溶剤 (例えばトルエン、2-ブタノンまたはテトラヒドロラン) に溶解および分散させることによって調製され得る。

【0042】「トナー類」またはそれらの誘導体であって、画像を改良するものを用いることも、大変に望ましいが、エレメントに必須ではない。トナー類は、エマルジョン層の0.01~10重量%、好ましくは0.1~10重量%

の量で含まれていてよい。トナー類は、光熱写真業界においては公知の材料であって、例えば米国特許第3,080,254号、同3,847,612号および同4,123,282号に示されている。

【0043】トナー類の例には、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド、環状イミド類、例えばスクシンイミド、ピラゾリン-5-オン類、およびキナゾリン、1-フェニルウラゾール、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオン、ナフタルイミド類 (たとえばN-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)、コバルト錯体 (例えばヘキサミントリフルオロ酢酸コバルト)、メルカプタン類 (例えば3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)、N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド類 (例えば(N,N-ジメチル-アミノメチル)フタルイミド、およびN-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)、およびブロックピラゾール類、イソチウロニウム誘導体およびある種の光漂白剤の組み合わせ (例えばN,N'-ヘキサメチレン-ビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチル-ピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザ-オクタン)ビス(イソチウロニウム)-トリフルオロ酢酸および2-(トリプロモメチルスルホン)ベンゾチアゾール)の組み合わせ)、およびメロシアニン染料 (例えば3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチル-エチリデン)-2-チオ-2,4-o-アゾリジンジオン)、フタルアジンおよびフタルアジン誘導体、フタルアジノン、フタルアジノン誘導体または金属塩またはこれらの誘導体 (例えば4-(1-ナフチル)フタルアジノン、6-クロロフタルアジノン、5,7-ジメトキシフタルアジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタルアジンジオン)、フタルアジノンとフタル酸誘導体との組み合わせ (例えばフタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、およびテトラクロロフタル酸無水物)、キナゾリン-ジオン類、ベンゾキサジンまたはナフトキサジン誘導体、トーン変更剤としてだけでなく、現場でのハロゲン化銀形成用ハロゲンイオンの源としても機能するロジウム錯体 (例えば六塩化ロジウム酸アンモニウム(III)、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよび六塩化ロジウム酸カリウム(III))、無機過酸化化物類および過硫酸化物 (例えばペルオキシジスルフェートアンモニウムおよび過酸化水素)、ベンゾオキサジン-2,4-ジオン類 (例えば1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン)、ピリミジン類および不斉トリアジン類 (例えば2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンおよびアザウラシル)、およびテトラアザペンタレン誘導体 (例えば3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザ-ペンタレンおよび1,4-ジ(o-クロロ



フェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)が挙げられる。

【0044】所望により、追加のカブリ防止剤および安定化剤を、本発明のヒドロキシ-フェニルカブリ防止剤/安定化剤化合物と組み合わせて用いてもよい。用い得る適当なカブリ防止剤および安定化剤には、スタウド(Staud)の米国特許第2,131,038号およびアレン(Allen)の米国特許第2,694,716号に記載のチアソリウム塩類、パイパー(Piper)の米国特許第2,886,437号およびヘイムバッハ(Heimbach)の米国特許第2,444,605号に記載のアジンデン類、アレンの米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩類、アンデルソン(Anderson)の米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール類、ケンナード(Kennard)の米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール類、キャロル(Carrol)らの英国特許第623,448号に記載のオキシム類、ジョーンズ(Jones)の米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩類、ハーズ(Herz)の米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩類、およびトリベリ(Trivelli)の米国特許第2,566,263号およびダムスローダー(Damschroder)の米国特許第2,597,915号に記載のパラジウム、プラチナおよび金塩類が挙げられる。水銀(II)塩をエマルジョン層にカブリ防止剤として加えることも好都合であるかもしれない。このために好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。

【0045】本発明において用いられるエマルジョンは、可塑剤および光沢剤、例えばポリアルコール類(例えばグリセリンおよびジオール類であって、ミルトン(Milton)の米国特許第2,960,404号に記載のタイプのもの)、脂肪酸またはエステル類(例えばロビンス(Robins)の米国特許第2,588,765号およびドゥアン(Duane)の米国特許第3,121,060号に記載のもの)、およびシリコン樹脂(例えばデュボン(DuPont)の英国特許第955,061号に記載のもの)を含み得る。

【0046】光熱写真エレメントは、画像染料安定化剤を含み得る。そのような画像染料安定化剤は、英国特許第1,326,889号および米国特許第3,432,300号、同3,698,909号、同3,574,627号、同3,573,050号、同3,764,337号および同4,042,394号に説明されている。

【0047】光熱写真エレメントは、例えばソーデイ(Sawdey)の米国特許第3,253,921号、ガスパー(Gaspar)の米国特許第2,274,782号、キャロルらの米国特許第2,527,583号およびバン・キャンペン(Van Campen)の米国特許第2,956,879号に記載のような光吸収材料およびフィルター染料を含む写真エレメントにおいて用いられ得る。所望により、染料を、例えばミルトン(Milton)の米国特許第3,282,699号に記載のように媒染してもよい。

【0048】光熱写真エレメントは、艶消し剤、例えば澱粉、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、重合ビーズ(ジェリー(Jelley)らの米国特許第2,992,101号およびリン(Lynn)の米国特許第2,701,245号に記載のタイプの

ビーズが挙げられる)を含み得る。

【0049】光熱写真エマルジョンは、帯電防止または伝導層、例えば可溶塩(塩化物、窒化物等)を含む層、蒸着金属層、ミンスク(Minsk)の米国特許第2,861,056号および同3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたはトレボイ(Trevoy)の米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩類を含む層を含み得る。

【0050】本発明の光熱写真ドライシルバーエマルジョンは、支持層上の1以上の層から構成されていてもよい。単一層構造物は、銀源材料、ハロゲン化銀、現像剤、およびバインダーを、所望による材料、例えばトナー類、コーティング助剤、およびその他の補助剤と共に含むほうがよい。2層構造物は、1つのエマルジョン層(通常は、支持層に隣接した層)中に銀源およびハロゲン化銀を含み、その他の成分を第2の層または両方の層に有していたほうがよいが、全ての成分を含む単一エマルジョン層コーティングおよび保護トップコートからなる2層構造物も考えられ得る。多色光熱写真ドライシルバー構造物は、各色用にこれらの2層の組を含んでいてもよく、または全ての成分を単一層内に、米国特許第4,708,928号に記載のように含んでいてもよい。多層多色光熱写真エレメントである場合には、一般的には、米国特許第4,460,681号に記載のように種々の感光性層の間に機能性または非機能性バリア層を用いることによって、種々のエマルジョン層を互いに別々に維持する。

【0051】現像条件は、用いる構造物によって変化するが、典型的には、画像式露光した材料を、適当な高い温度、例えば約80℃～約100℃、好ましくは約110℃～約150℃で、十分な時間、一般的には1秒～2分加熱することを含む。

【0052】いくつかの方法においては、現像を2段階で行う。熱現像は、より高い温度、例えば約150℃で約10秒間行い、続いて、より低い温度、例えば80℃で、転写溶剤の存在下、熱拡散させる。より低い温度における第2の加熱段階は、更に現像が進むことを防ぎ、既に形成された染料をエマルジョン層からレセプター層へ拡散させる。

【0053】本発明において用いる光熱写真エマルジョンを、種々の塗布方法(例えばワイヤー巻ロッドコーティング、浸しコーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載のタイプのホッパーを用いる押し出しコーティング)によって塗布してよい。所望により、2以上の層を米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載のような方法によって同時に塗布してもよい。典型的なエマルジョン層の湿潤厚みは、約10～約100μmであり得、層を強制通気中で、20℃～100℃の温度範囲において乾燥させてよい。マクベスカラー濃度計(MacBeth Color Densitometer)TD504型(染料カラーに対して補色のカラーフィルターを用いる)によって測定した場合に、



0.2より高く、より好ましくは0.5～5.0の範囲の最大画像濃度を提供するように、層の厚みを選択することが望ましい。

【0054】更に、配合物をスプレードライまたはカプセル化して、固体粒子を製造してもよい。該固体粒子をその後第2の、可能であれば異なるバインダー中に分散させ、その後支持体上に塗布し得る。

【0055】エマルジョン層用の配合物は、コーティング助剤、例えばフッ化脂肪族ポリエステル類を含み得る。

【0056】好ましくはポリマー材料からなるバリア層を、本発明の光熱写真エレメントに含ませてもよい。バリア層の材料用のポリマーは、天然および合成ポリマー、例えばゼラチン、ポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸類、スルホン化ポリスチレン等から選択され得る。ポリマーを所望によりバリア助剤、例えばシリカとブレンドし得る。

【0057】裏面に耐熱層を有する支持層を、米国特許第4,460,681号および同4,374,921号に示されるようにカラー光熱写真画像形成システムにおいて用いてもよい。

【0058】

【実施例】

実施例1

4ミル(0.10mm)ポリエチレンテレフタレート(PE T)フィルム(3M社製、写真フィルムの支持層用)の6つの試料を、12×36インチ(30.5×91.4cm)の小片にカットした。これらの試料の3つは、処理をせず、対照とした。3つの試料を強制通気オープン中で、5分間、175℃において焼成した。対照試料の1つから、機械方向と横方向の両方において、3つの35mm幅のストリップをカットした(総計6ストリップ)。焼成した試料の1つから、機械方向と横方向の両方において、3つの35mm幅のストリップをカットした。全ての試料に、インクで、約20.3cm離れた2つのスポットをマークした。コンファーマー遊動顕微鏡(Confirmertravelling microscope)を用いて、正確な測定を行った。試料を150℃で15分間加

熱した。加熱後、インクスポットの間の長さを再度測定した。焼成した試料は、機械方向に-0.074%、および横方向に-0.060%の平均歪みを有した。対照試料において機械方向および横方向にそれぞれ-0.655%および-0.326%の歪みがあったのと比較して、これらの歪みは少なく、かつバランスがとれている。

【0059】実施例2

150℃で15分間加熱する代わりに、光熱写真エレメントを熱現像するために用いるタイプの熱ドラムプロセッサに試料を通すことを除き、実施例1と同様に試料を調製した。121℃にセットしたプロセッサを試料が通過するのに、約15秒かかった。対照試料は、機械方向および横方向にそれぞれ-0.081%および0.056%の歪みを有した。焼成した試料は、機械方向および横方向にそれぞれ0.017%および0.025%の歪みを受けた。再び、歪みは、焼成した試料においてより少なくかつよりバランスがとれていた。

【0060】実施例3

3×35mmのストリップにカットする前に、米国特許出願第08/199,114号(1994年2月22日出願)に開示のように、フィルム支持層に0.114mmの間隔で、光熱写真エマルジョンをナイフコーティングしたことを除き、実施例1と同様に試料を調製した。また、米国特許出願第08/199,114号に開示された保護トップコートで、0.038mmの間隔でナイフコートした。コーティングを約83℃で4分間乾燥させた。測定のポイントを、金属パンチを用いて作った。これは、塗布した材料が、現像後に暗い黒になり、インクスポットが読みとりにくくなるためである。試料を、光熱写真エレメントを熱現像するために用いるタイプの熱ドラムプロセッサに通した。121℃にセットしたドラムプロセッサを試料が通過するのに、約15秒かかった。対照試料は、機械方向および横方向のそれぞれに、-0.085%および0.034%の平均歪みを有した。焼成した試料は、機械方向および横方向のそれぞれに、0.018%および0.003%のより低く、よりバランスのとれた歪みを示した。

フロントページの続き

(72)発明者 スダルシャン・クマール・パテジャ  
アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター(番地の表示なし)